

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-002308
(43)Date of publication of application : 08.01.2004

(51)Int.Cl. C07F 9/6593
C10M107/38
C10M137/16
C10M153/04
C10M169/04
// C07B 61/00
C10N 20:02
C10N 20:04
C10N 30:06
C10N 50:10

(21)Application number : 2003-034057 (71)Applicant : SOLVAY SOLEXIS SPA
(22)Date of filing : 12.02.2003 (72)Inventor : RUSSO ANTONIO
MACCONE PATRIZIA
TONELLI CLAUDIO

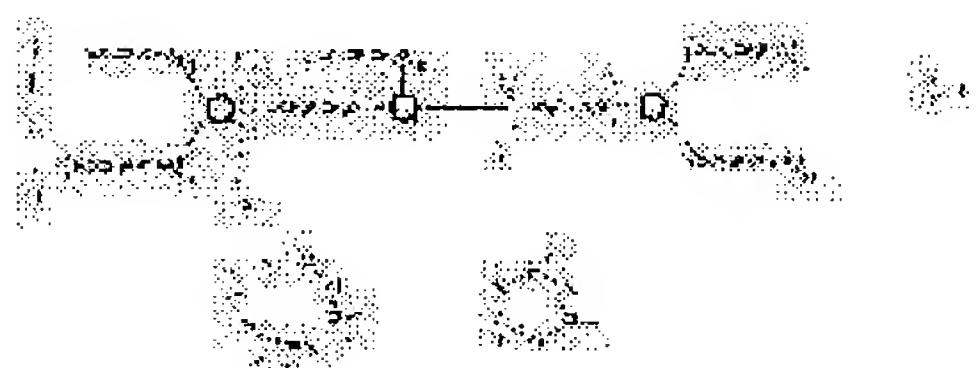
(30)Priority
Priority number : 2002 MI20020281 Priority date : 14.02.2002 Priority country : IT

(54) CYCLIC PHOSPHAZENE COMPOUND AND ITS USE AS ADDITIVE FOR PERFLUOROPOLYETHER OIL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new phosphazene compound as an additive for improving the abrasion resistance of lubricating oils/greases.

SOLUTION: The new cyclic phosphazene compound is represented by formula(I)[wherein, Q is a cyclic phosphazene structure of the formula; ω is 0 or 1; ϵ is 4 or 6; γ is 0 or 1; α and β are each an integer of 0–8; δ is 0 or 1; A is a terminal group: OCF_2X , OC_2F_4X or OC_3F_6X (X is F, Cl or H); R_f and R'_f are each a (per)fluoropolyoxyalkylene chain having a number-average molecular weight of 280–5,000 and composed of one or more recurring units statistically distributed over the chain and selected from C_3F_6O , CFY_0 (wherein, Y is F or CF_3), C_2F_4O , $CF_2(CF_2)^xCF_2O$ (wherein, x is an integer of 1 or 2) and $CR_4R_5CF_2CF_2O$ (wherein, R_4 and R_5 are each H or Cl), wherein one fluorine atom in the perfluoromethylene unit is optionally substituted with H, Cl or a (per)fluoroalkyl group].



(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-2308

(P2004-2308A)

(43) 公開日 平成16年1月8日(2004.1.8)

(51) Int.Cl.⁷

C07F 9/6593
C10M 107/38
C10M 137/16
C10M 153/04
C10M 169/04

F I

C07F 9/6593
C10M 107/38
C10M 137/16
C10M 153/04
C10M 169/04

テーマコード(参考)

4H039
4H050
4H104

審査請求 未請求 請求項の数 14 O.L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2003-34057 (P2003-34057)

(22) 出願日

平成15年2月12日 (2003.2.12)

(31) 優先権主張番号

MI2002A000281

(32) 優先日

平成14年2月14日 (2002.2.14)

(33) 優先権主張国

イタリア (IT)

(71) 出願人 503023047

ソルヴェイ ソレクシス エス. ピー. エ

ー.

Solvay Solexis S. p.

A.

イタリア、ミラノ、ヴィア トゥラティ
12Via Turati 12 - MIL
ANO, Italy

(74) 代理人 100065248

弁理士 野河 信太郎

(72) 発明者

アントニオ ルッソ

イタリア、20100 ミラノ、ヴィア

カムビアシ 8

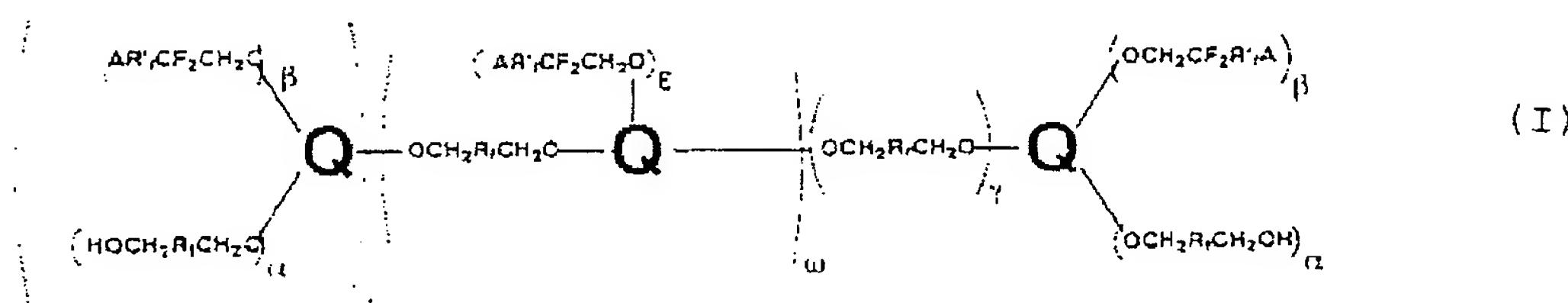
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】環状ホスファゼン化合物とそのペルフルオロポリエーテル油の添加剤としての使用

(57) 【要約】 (修正有)

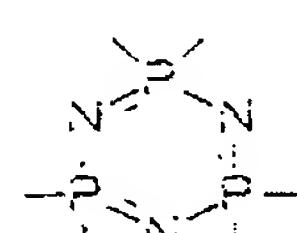
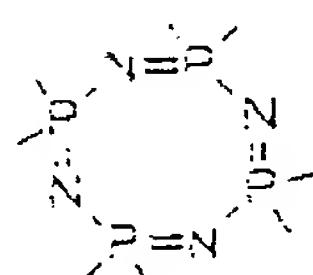
【課題】潤滑油・グリースの耐摩耗性特性改善のための添加剤としての新規環状ホスファゼン化合物の提供。

【解決手段】一般式 (I)



10

(Q は環状ホスファゼン構造



FP04-0469
(TP)
'09.9.01
ALLOWED

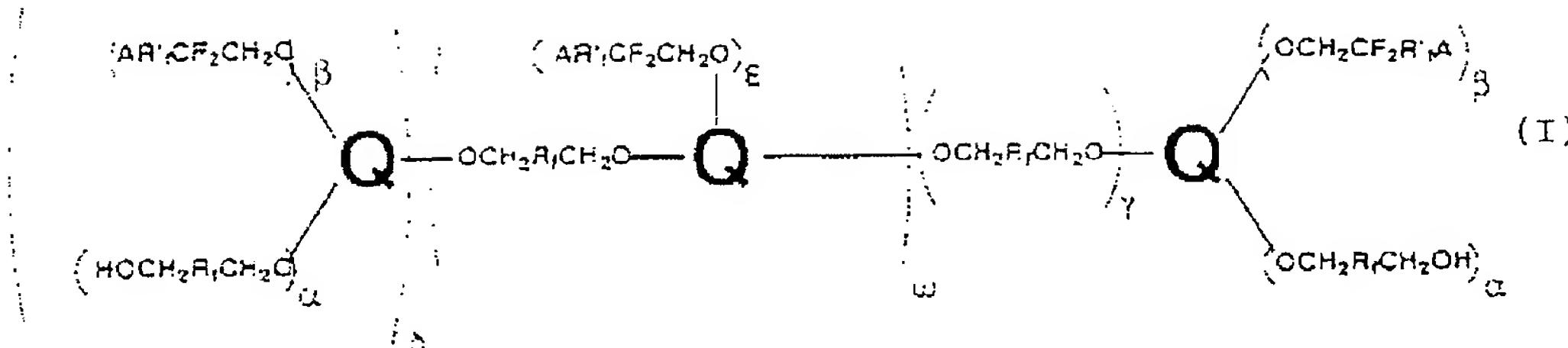
20

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

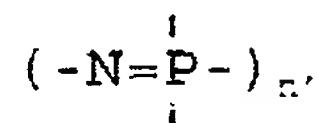
一般式 (I)

【化 1】



(式中、Qは環状ホスファゼン構造)

【化 2】



(n'は3または4に等しい整数)、

20

$\omega = 0$ または1、 $\varepsilon = 4$ または6、 $\gamma = 0$ または1、 α と β は0~8の整数、 $\delta = 0$ または1、但し

$n' = 3$ で $\gamma = 1$ のとき、 $\varepsilon = 4$ で、 α と β は、 $(\alpha + \beta)$ が5に等しいように0~5の整数で、 $\delta = 1$ ；

$n' = 3$ で $\gamma = 0$ のとき、 $\varepsilon = 4$ で、 α と β は、 $(\alpha + \beta)$ が6に等しいように0~6の整数で、 ω と δ は0に等しい；

$n' = 4$ で $\gamma = 1$ のとき、 ε は6に等しく、 α と β は、 $(\alpha + \beta)$ が7に等しくなるべきであるように0~7の整数で $\delta = 1$ ；

$n' = 4$ で $\gamma = 0$ のとき、 ε は6に等しく、 α と β は、 $(\alpha + \beta)$ が8に等しくなるべきであるように0~8の整数、 ω と δ は0に等しい；

30

Aは $-\text{OCF}_2\text{X}$ 、 $-\text{OC}_2\text{F}_4\text{X}$ 、 $-\text{OC}_3\text{F}_6\text{X}$ タイプ ($\text{X} = \text{F}$, C_1 , H) の末端基、

R_f と R'_f は、280~5,000の範囲、好ましくは500~2,000の範囲の数平均分子量を有し、かつ $(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})$; (CFYO)

(式中YはFまたは CF_3) ; $(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})$; $(\text{CF}_2(\text{CF}_2)_x\text{CF}_2\text{O})$

(式中 X' は1または2に等しい整数) ; $(\text{CR}_4\text{R}_5\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$

(式中 R_4 と R_5 は、同一または異なり、Hと C_1 から選択される) (これら式中、ペルフルオロメチレン単位の1つの弗素原子は、任意に、H、 C_1 または、好ましくは1~4の炭素原子を有する(ペル)フルオロアルキルで置換できる)、から選択された鎖に統計的に分布された1以上の繰返し単位からなる(ペル)フルオロポリオキシアルキレン鎖である。)

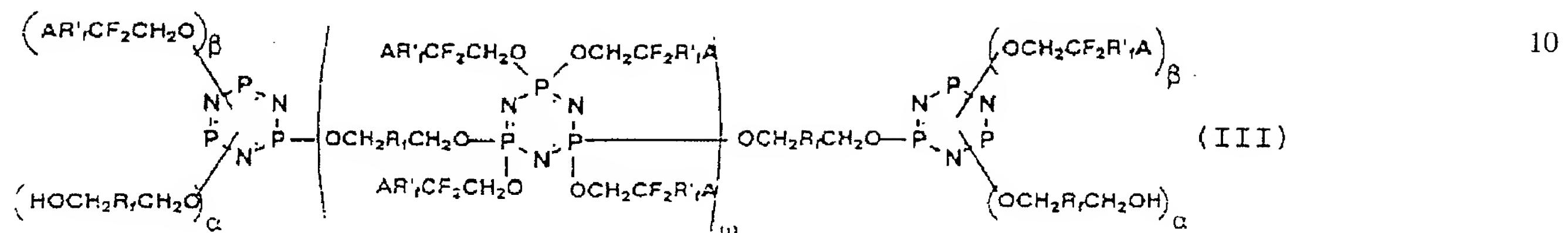
40

の環状ホスファゼン化合物。

【請求項 2】

式 (II) 又は (III)

【化3】



(式中、 n' は 3 または 4 に等しい整数である；
 A は、 $-\text{OCF}_2\text{X}$ 、 $-\text{OC}_2\text{F}_4\text{X}$ 、または $-\text{OC}_3\text{F}_6\text{X}$ タイプ ($X = \text{F}$, Cl , H)；
 ω は 0 または 1、好ましくは 0 に等しい整数である；
 α と β は $(\alpha + \beta)$ が 5 に等しくあるべきであるように 0 ~ 5 の整数である：
 R_f と R_f' は上記の通り)

で表される請求項 1 の環状ホスファゼン化合物。

【請求項 3】

R_f が、鎖上に統計的に分布された次のペルフルオロポリオキシアルキレン単位：

(a) $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{(CF}_2\text{CF}_2\text{O})_p-\text{(CF}_2\text{O})_q-\text{CF}_2-$

(式中、 p' と q' は、 q' / p' 比が 0.2 と 2 の間であり、数平均分子量が上の範囲であるような数である)；

(b) $-\text{CFY}-\text{O}-\text{(CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_{r'}-\text{(CF}_2\text{CF}_2\text{O})_s-\text{(CFY)}_t-\text{CFY}-$

(式中、Y は上と同じ、 r' 、 s' と t' は、 $r' + s'$ が 1 ~ 50 の範囲で、 $t' / (r' + s')$ 比が 0.01 と 0.05 の間であり、数平均分子量が上の範囲内であるような数である)；

(c) $-\text{CF}(\text{CF}_3)(\text{OCFY})_{t'}-\text{(OC}_3\text{F}_6)_{u'}-\text{OR}'-\text{fO}-\text{(C}_3\text{F}_6\text{O})_{u'}-\text{(CFYO)}_{t'}-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ (式中、 R' 、 f は $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ ペルフルオロアルキレン、 $u' + t'$ は数平均分子量が上記であるような数、 t' はまた 0 の値を有することができ、Y は上と同じ)

(d) $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-\text{(CF}_2\text{CF}_2)_x-\text{CF}_2\text{O})_{v'}-\text{CF}_2\text{CF}_2-$

(式中、 v' は数平均分子量が上記の範囲内であるような数、X' は 1 または 2)

(e) $-\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{(OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2)_w-\text{OR}'-\text{fO}-\text{(CH}_2\text{CF}_2\text{O})_w-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 40

(式中、 R' 、 f は上と同じ、 w' は数平均分子量が上の範囲内であるような数)から選択される請求項 1 又は 2 の環状ホスファゼン化合物。

【請求項 4】

R'_f が、鎖に統計的に分布されて次のペルフルオロポリオキシアルキレン単位

(a') $-\text{(C}_3\text{F}_6\text{O})_q-\text{(CFYO)}_{r'}-$

(式中、Y は $-\text{F}$ または $-\text{CF}_3$ 、 q と r' は整数で q / r' 比は ≥ 2)

(b') $-\text{(C}_3\text{F}_6\text{O})_q-$

(式中、 q は数平均分子量が上記であるような整数)

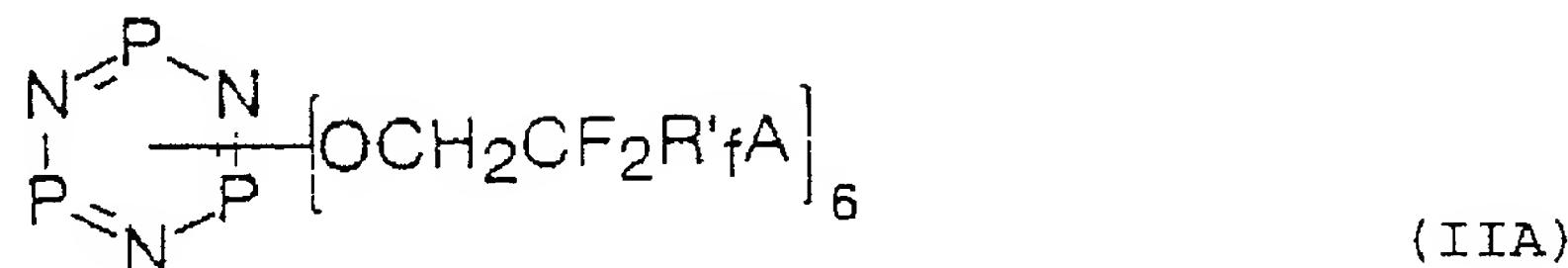
(c') $-\text{(C}_3\text{F}_6\text{O})_q-\text{(C}_2\text{F}_4\text{O})_t-\text{(CFYO)}_{r'}-$

(式中、Yは $-F$ 、 $-CF_3$ 、q、tとrは数平均分子量が上記であるような整数)。
から選択される請求項1～3の環状ホスファゼン化合物。

【請求項5】

一般式 (IIIA)

【化4】



10

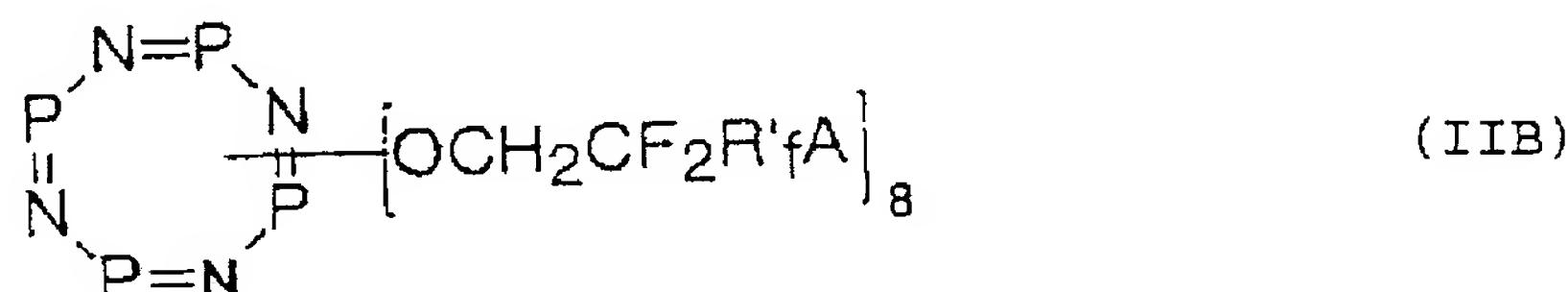
(式中、R'fは構造(a')と500から700の間の数平均分子量を有し、Y $=-CF_3$ 、A $=-OC_3F_6Cl$)

である請求項1～4の環状ホスファゼン化合物。

【請求項6】

一般式 (IIB)

【化5】



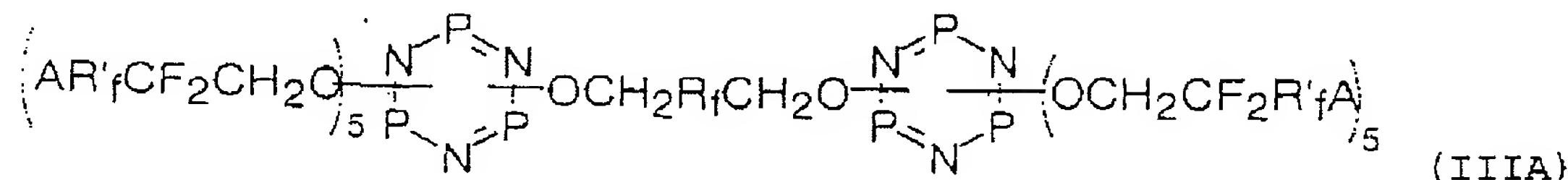
20

である請求項1～5の環状ホスファゼン化合物。

【請求項7】

一般式 (IIIA)

【化6】



30

(式中、R'fは構造(a')と500～700の数平均分子量を有し、Y $=-CF_3$ 、A $=-OC_3F_6Cl$ 、Rfは構造(a)と1000～2000の数平均分子量を有する)

である請求項1～4の環状ホスファゼン化合物。

【請求項8】

—ペルフルオロポリエーテル構造を有する油またはグリース、—請求項1～7の式(I)、(II)、(III)又は(IIIA)、あるいは(IIB)又は(IIIA)のホスファゼン又はそれらの混合物の0.05～10重量%、好ましくは0.4～5重量%からなる潤滑抗摩耗性を有する組成物。

40

【請求項9】

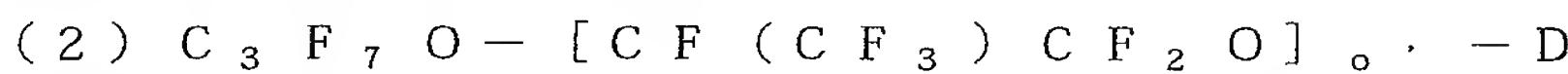
ペルフルオロポリエーテル潤滑油又はグリースが、

(1) B—O—[CF(CF₃)CF₂O]_m·(CF₂XO)_n·—B'(式中、Xは $-F$ または $-CF_3$ であり、BとB'は、互いに同一または異なり、 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ または $-C_3H_7$ から選択され、

50

m' と n' は、 m' / n' 比が $20 \sim 1,000$ の間でかつ製品の粘度は $10 \sim 4,000$ cSt の間であるような整数、

各種単位は鎖に沿って統計的に分布している)

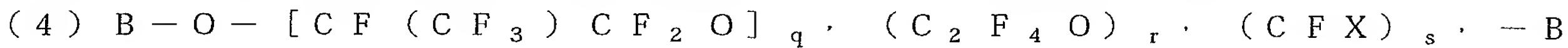


(式中、 D は、 $-C_2F_5$ または $-C_3F_7$ であり、

o' は、 製品の粘度が上記の範囲であるような整数である)



(式中、 p' は、 製品の粘度で上記の範囲内であるような整数である)



(式中、 X は、 $-F$ または $-CF_3$ であり、

B と B' は、 互いに同一または異なり、 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ または $-C_3F_7$ から選択され、

q' 、 r' と s' は、 製品の粘度が上記の範囲であるような整数で、 また 0 でもよい)



(式中、 B と B' は、 同一または異なって、 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ または $-C_3F_7$ から選択され、

t' と u' は、 t' / u' 比が $0.1 \sim 5$ の間で、 製品の粘度が上記の範囲であるような整数である)



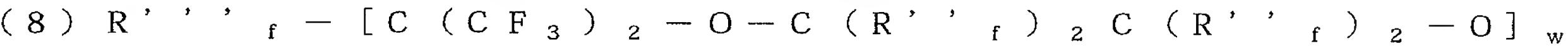
(式中、 B と B' は、 互いに同一または異なって、 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ または $-C_3F_7$ から選択され、

v' は、 製品の粘度が上記の範囲であるような整数である)



(式中、 D と D' は、 互いに同一または異なり、 $-C_2F_5$ または $-C_3F_7$ から選択され、

z' は、 製品の粘度が上記の範囲であるような整数である)



(式中、 $R',',_f$ はペルフルオロアルキル基であり、

$R',',_f$ は、 F またはペルフルオロアルキルであり、

w は、 8 より高いか等しい数である)

から選択される請求項 8 の組成物。

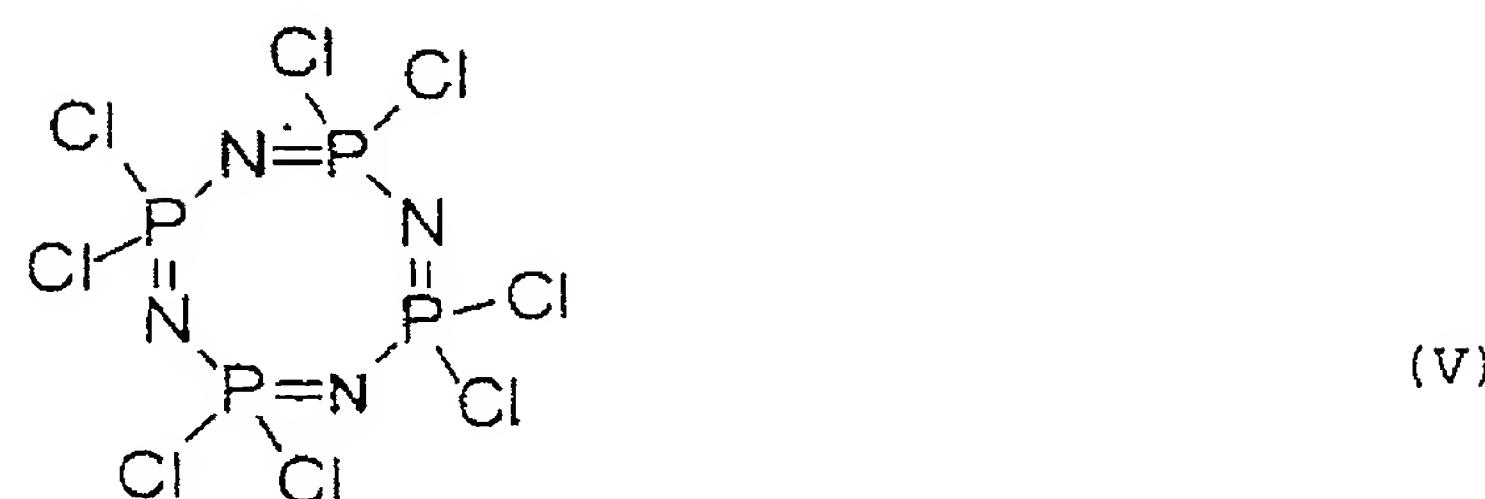
【請求項 10】

式 (IV) または (V)

【化7】



10



20

のペルクロロホスファゼンと、式 $AR'fCF_2CH_2OH$ のフッ素化アルコールまたは任意に式 $HOCH_2R_fCH_2OH$ (A 、 R_f と R' は上記と同一意味) のアルコールとの混合物で、塩基の存在下で反応されることにより、以下の工程：

(A) 式 $AR'fCF_2CH_2OH$ のフッ化アルコールまたはこれと式 $HOCH_2R_fCH_2OH$ のアルコールとの混合物と、式 (IV) または (V) のペルクロロホスファゼンをアルコール/ホスファゼンの 1:1 の等量比での縮合反応、20°C ~ 100°C、好ましくは 40°C ~ 80°C の範囲の温度で、塩基と相転移剤の存在下、有機溶媒中で 1 工程で行われ、反応終了時に、相を分離させ、重い有機相を回収する、

(B) 工程 A で得た重い有機相を繰り返し水洗し、相転移剤と反応中生じた無機塩を除去する、

ことからなる請求項 1 又は 2 の式 (I)、(II) 及び (III) のホスファゼン化合物の製造方法。

【請求項 1 1】

有機溶媒が、フッ素化またはヒドロフッ素化溶媒で、20°C ~ 150°C、好ましくは 40°C ~ 100°C の沸点を有するものから選択され、溶媒/アルコールの重量比が 0.5 ~ 10、好ましくは 2 ~ 5 の範囲で維持されるものから選択される請求項 1 0 に記載の方法。

【請求項 1 2】

塩基として、NaOH または KOH の水性液で、20 ~ 60 w/w %、好ましくは 30 ~ 50 w/w % の濃度で、フッ化アルコールの 2 倍 ~ 10 倍の過剰の KOH または NaOH である量で用いられる請求項 1 0 又は 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

相転移剤が、ホスホニウム塩または 4 級アンモニウム塩を、フッ化アルコールの 1 ~ 10 % の間のモル濃度で用いられる請求項 1 0 又は 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 4】

40

40

50

ペルフルオロ化グリース及び油の耐摩耗添加剤としての請求項1～7のホスファゼン化合物の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、潤滑油・グリース用の耐摩耗添加剤に関する。

より詳しくは、この発明は、ペルフルオロポリエーテル油中溶解性の改善と組合せて耐摩耗特性の改善を有する添加剤と、それらの製造と、好ましくは前記添加剤を含むペルフルオロポリエーテル構造を有する油またはグリースの組成物に関する。

【0002】

10

【従来の技術】

潤滑剤が、可動の機械パーツを含むシステムで、互いに接触する場合に主にその機械パーツの摩耗を減少するのに主に使用されることが知られている。添加剤で、期間中良好な耐摩耗特性を有する潤滑剤が処方されなくてはならない。添加剤は、耐摩耗性能の耐久性と均一性を保証するため潤滑剤に溶解性でなければならない。

【0003】

ペルフルオロポリエーテルが、これらが水素化またはシリコンベースの油またはグリースが適さない多くの応用で油、グリースまたは作動液として使用できるよう非常に良好な化学的、熱的酸化的安定性を有することが当該分野で知られている。市販のペルフルオロポリエーテル構造を有する潤滑剤の中で、オーシモン社販売のホムブリン(FOMB LIN(登録商標))が挙げられる。

20

ペルフルオロポリエーテル潤滑剤の耐摩耗特性と鉛油の耐摩耗特性は、多くの応用で要求される耐摩耗特性を満足していない。そのため、潤滑剤は、耐摩耗添加剤の使用を必要とする。

【0004】

通常の潤滑剤に使用される耐摩耗添加剤例えば鉛油またはシリコン油は、ペルフルオロ化潤滑剤がそれらに不溶性であるため使用に適さない。

たとえば、特許文献1に、ペルフルオロポリエーテル油含有の耐摩耗添加剤が記載され、その油は次の一般式のペルフルオロエーテル構造を有する。

$$TO(CF_2O)_m(CF_2CF_2O)_n(CF_2CF(CF_3)O)_s(CF(CF_3)O)_pT'$$

30

式中、TとT'は互いに同一または異なって、 $-CF_2X$ 、 $-C_2F_4X$ 、 $-C_3F_3F_6X$ (XはF、C1)、またはカルボキシル、ケトン、アミド、アミン、アルコキシルのような反応性基を含む弗素化末端基(但し、2つの末端基の少なくとも1つは上記の反応性基の1つを含む)、m、n、sとpは平均分子量が1000～100,000の範囲であるような整数である。

【0005】

ペルフルオロポリエーテル潤滑剤中の添加剤濃度は、0.5%～10%の間である。しかし、ASTM D4172B法で測定して、0.56MMの摩耗値を得るのに、5重量%より高いか等しい添加剤濃度を使用しなければならない。例えば、20℃で1850cStに等しい粘度を有するペルフルオロポリエーテル油、ホムブリン(登録商標)を用い、50%の摩耗減少を得るのには、5%量の添加剤が使用されなければならない。

40

【0006】

【特許文献1】米国特許第5,124,058号

【0007】

従って、当該分野の耐摩耗製品と比較し、低濃度で使用でき、改善された耐摩耗特性を与える添加剤を入手し得る必要があった。

【0008】

【課題を解決するための手段】

出願人は、驚くべきことに予期に反して、上記の特性の組合せを満足できる添加剤を見出

50

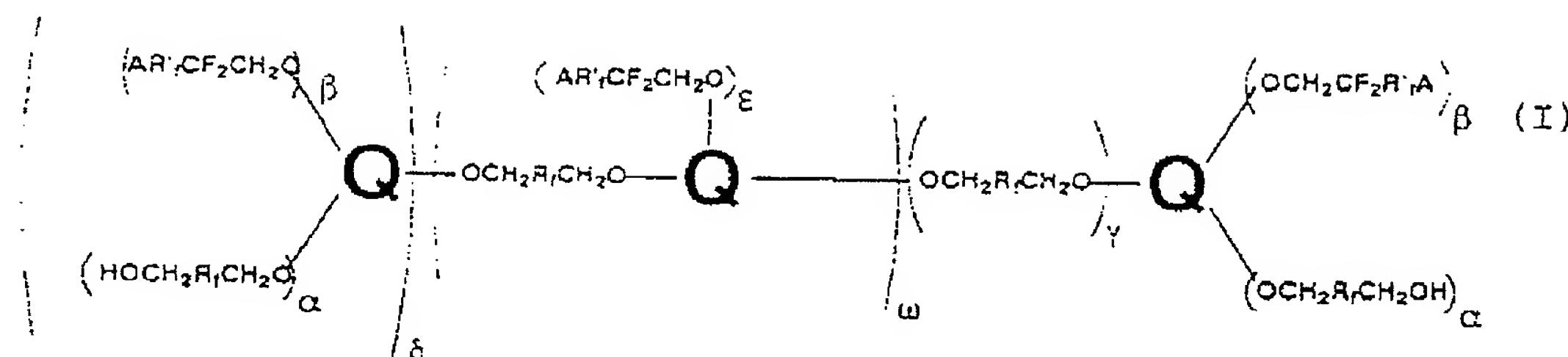
した。

【0009】

この発明の目的物は、一般式 (I)

【0010】

【化8】

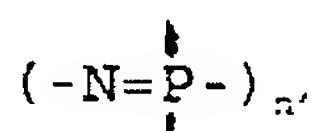


10

【0011】

式中、Qは環状ホスファゼン構造

【化9】



20

(n' は3または4に等しい整数)、 $\omega = 0$ または1好ましくは0、 $\varepsilon = 4$ または6、 $\gamma = 0$ または1、 α と β は0~8の整数、 $\delta = 0$ または1、但し $n' = 0$ で $\gamma = 1$ のとき、 $\varepsilon = 4$ で、 α と β は、 $(\alpha + \beta)$ か5に等しいように0~5の整数で、 $\delta = 1$ ；

$n' = 3$ で $\gamma = 0$ のとき、 $\varepsilon = 4$ で、 α と β は、 $(\alpha + \beta)$ か6に等しいように0~6の整数で、 ω と δ は0に等しい；

$n' = 4$ で $\gamma = 1$ のとき、 ε は6に等しく、 α と β は、 $(\alpha + \beta)$ か7に等しくなるべくように0~7の整数で $\delta = 1$ ；

$n' = 4$ で $\gamma = 0$ のとき、 ε は6に等しく、 α と β は、 $(\alpha + \beta)$ が8に等しくなるべくように0~8の整数、 ω と δ は0に等しい；

Aは $-OCF_2X$ 、 $-OC_2F_4X$ または $-OC_3F_6X$ タイプ ($X = F$, C_1 , H) の末端基、

30

R_f と R'_f は、280~5,000の範囲好ましくは500~2,000の範囲の数平均分子量を有し、かつ (C_3F_6O) ; (CFY_0)

(式中YはFまたは CF_3) ; (C_2F_4O) ; $(CF_2(CF_2)_xCF_2O)$

(式中 X' は1または2に等しい整数) ; $(CR_4R_5CF_2CF_2O)$

(式中 R_4 と R_5 は、同一または異なり、Hと C_1 から選択される) (これら式中、ペルフルオロメチレン単位の1つの弗素原子は、任意に、H、 C_1 または、好ましくは1~4の炭素原子を有する(ペル)フルオロアルキルで置換できる)、から選択された鎖に統計的に分布された1以上の繰返し単位からなる(ペル)フルオロポリオキシアルキレン鎖である。

40

【0012】

【発明の実施の形態】

この発明のホスファゼン類は次のテストを満足する。

20°Cで粘度250cStを有し、構造

$B - O - [CF(CF_3)CF_2O]_m \cdot (CFXO)_n \cdot - B'$

($B = B'$, C_3F_7 , $X = CF_3$, m' と n' は粘度が上記値を示すような整数)

を有するペルフルオロポリエーテル油、ホムブリン(FOMBLIN(登録商標))Y25に、少なくとも10重量%の濃度まで完全に溶解できる。

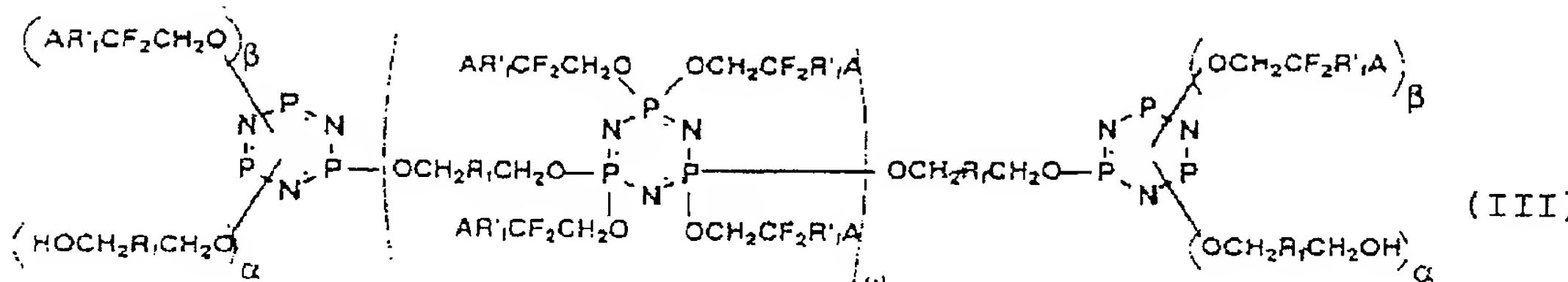
50

この発明の化合物がホムブリンY 2 5に溶解するとは、混合物が澄明で、混合攪拌後に、乳光、混濁または相分離がないことを意味する。

特に、この発明による好ましい化合物は、次のものである。

【0013】

【化10】



【0014】

上式中、 n' は 3 または 4 に等しい整数である；

A は、 $-\text{OCF}_2\text{X}$ 、 $-\text{OC}_2\text{F}_4\text{X}$ 、または $-\text{OC}_3\text{F}_6\text{X}$ タイプ ($\text{X} = \text{F}$, C_1 , H)；

ω は 0 または 1、好ましくは 0 に等しい整数である；

α と β は ($\alpha + \beta$) が 5 に等しくあるべきように 0 ~ 5 の整数である；

R_f と R'_f は上記の通り。

【0015】

好ましい R_f は鎖上に統計的に分布された次のペルフルオロポリオキシアルキレン単位：

(a) $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{(CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{p'}-\text{(CF}_2\text{O})_{q'}-\text{CF}_2-$

(式中 p' と q' は、 q' / p' 比が 0.2 と 2 の間であり、数平均分子量が上の範囲であるような数である)；

(b) $-\text{CFY}-\text{O}-\text{(CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_{r'}-\text{(CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{s'}-\text{(CFY)}_{t'}-\text{CFY}-$

(式中 Y は上と同じ、 r' 、 s' と t' は、 $r' + s'$ が 1 ~ 50 の範囲で、 $t' / (r' + s')$ 比が 0.01 と 0.05 の間であり、数平均分子量が上の範囲内であるような数である)；

(c) $-\text{CF}(\text{CF}_3)(\text{OCFY})_{t'}-\text{(OC}_3\text{F}_6)_{u'}-\text{OR}'\text{fO}-(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{u'}-\text{(CFY)}_{t'}-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ (式中、 $\text{R}'\text{f}$ は $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ ペルフルオロアルキレン、 $u' + t'$ は数平均分子量が上記であるような数、 t' はまた 0 の値を有することができ、Y は上と同じ)

(d) $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-\text{(CF}_2\text{CF}_2)_{x'}-\text{CF}_2\text{O})_{v'}-\text{CF}_2\text{CF}_2-$

(式中 v' は数平均分子量が上記の範囲内であるような数、 x' は 1 または 2)

(e) $-\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{(OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2)_{w'}-\text{OR}'\text{fO}-(\text{CH}_2\text{CF}_2\text{O})_{w'}-\text{CH}_2\text{CF}_2-$

(式中 $\text{R}'\text{f}$ は上と同じ、 w' は数平均分子量が上の範囲内であるような数)。

【0016】

好ましい $\text{R}'\text{f}$ は鎖に統計的に分布されて次のペルフルオロポリオキシアルキレン单である

(a') $-(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{q'}-\text{(CFY)}_{r'}-$

10

20

30

40

50

(式中Yは $-F$ または $-CF_3$ 、qとrは整数で q/r 比は ≥ 2)

(b') $-(C_3F_6O)_q-$

(式中qは数平均分子量が上記であるような整数)

(c') $-(C_3F_6O)_q(C_2F_4O)_t(CFYO)_r-$

(式中Yは $-F$ または $-CF_3$ 、q、tとrは数平均分子量が上記であるような整数)。

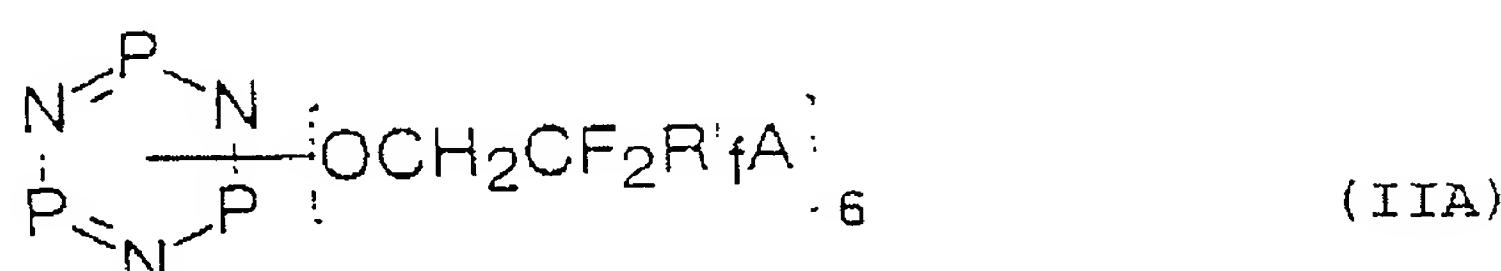
【0017】

好みい式(I I)のホスファゼン類は、 $n' = 3$ 、すなわち一般式(I I A)を有するものである。

【0018】

【化11】

10



【0019】

(上記中 $R'f$ は構造(a)、と500から700の間の数平均分子量を有し、 $Y = -CF_3$ 、 $A = -OC_3F_6C_1$)。

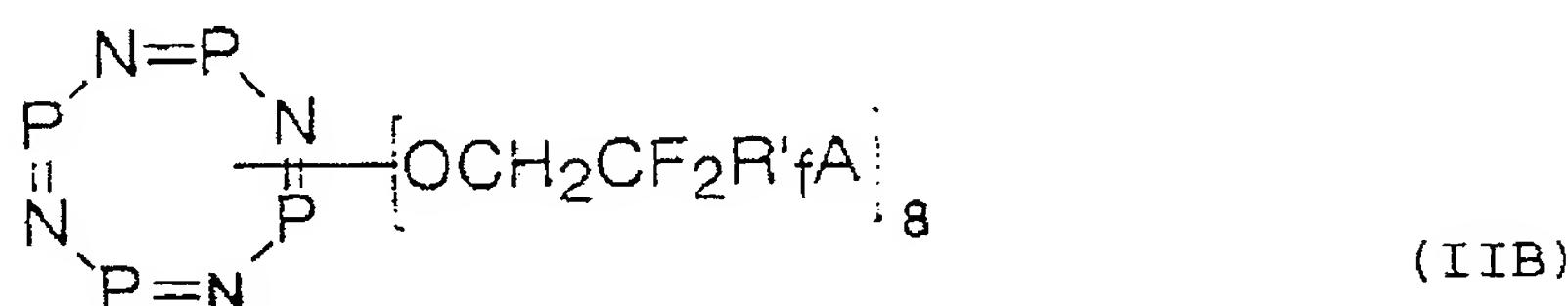
【0020】

20

ホスファゼン環が $4-N=P-$ 基を有する式(I I B)の化合物も使用できる。

【0021】

【化12】



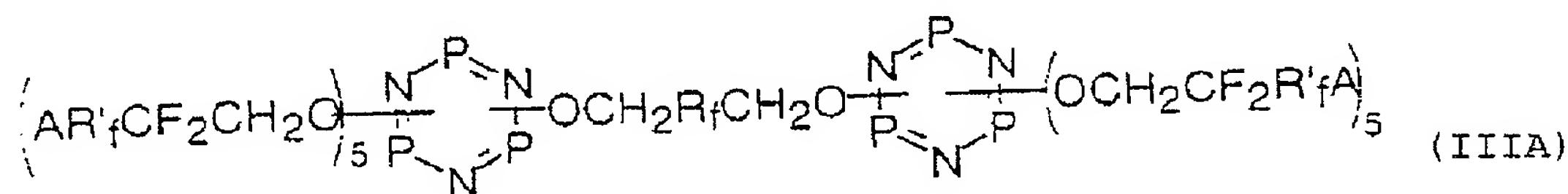
30

【0022】

好みい式(I I I)のホスファゼン類は、 ω と α が0に等しい式(I I I A)を有するものである。

【0023】

【化13】



40

(式中 $R'f$ は構造(a)、と500~700の数平均分子量を有し、 $Y = -CF_3$ 、 $A = -OC_3F_6C_1$ 、 R_f は構造(a)と1000~2000の数平均分子量を有する)。

【0024】

出願人は驚くべきことにかつ予期に反して、この発明の化合物が、ペルフルオロ化潤滑剤、例えはペルフルオロポリエーテルベースの油またはグリースの添加剤として使用でき、絶対摩耗値と使用した低濃度で例えは米国特許第5, 124, 058号に記載の公知の添加剤で得られるものより高い耐摩耗(anti-wear)性能を与えることを見出した。その上、この発明の化合物は、上で定義したようなペルフルオロポリエーテル油に溶解

50

性である。

この発明の目的とするホスファゼン類は、粘稠、透明で無臭の液体である。

【0025】

この発明のさらなる目的は、次の

一ペルフルオロポリエーテル構造を有する油またはグリース

—この発明の1以上ホスファゼンの0.05～10重量%、好ましくは0.4～5重量%からなる潤滑耐摩耗性を有する組成物である。

【0026】

この発明のホスファゼン類は、上記濃度で、前述のように、ペルフルオロポリオキシアルキレン構造を有する潤滑剤に完全に溶解し、組成物は高い油またはグリースの熱的、化学的安定性を未変で維持する。油とグリース調製品に使用できるペルフルオロポリエーテルは、市場で入手でき例えはホムブリン(FOMB LIN(登録商標))、クリトックス(Krytox(登録商標))、デムヌム(Demnum(登録商標))がある。

【0027】

ペルフルオロポリエーテル油の例として、次のクラスを挙げることができる。

(1) $B - O - [CF(CF_3)CF_2O]_m \cdot (CFXO)_n \cdot - B'$

式中

Xは-Fまたは-CF₃であり、

BとB'は互いに同一または異なり、-CF₃、-C₂F₅または-C₃H₇から選択され、

m' と n' は、m' / n' 比が20～1,000の間でかつ製品の粘度は10～4,000cStの間であるような整数、

各種単位は鎖に沿って統計的に分布している。

この製品は、英國特許1,104,432号に記載のようにペルフルオロプロパンの光酸化をし、次いで、英國特許第1,226,566号に記載のように末端基の変換によって得ることができる。

【0028】

(2) $C_3F_7O - [CF(CF_3)CF_2O]_n \cdot - D$

式中

Dは、-C₂F₅または-C₃F₇であり、

D'は、製品の粘度が上記の範囲であるような整数である。

この製品は、米国特許第3,242,218号に記載のように、ペルフルオロプロピレンオキシドのイオンオリゴマー化と続く弗素との処理で作ることができる。

【0029】

(3) $[C_3F_7O - [CF(CF_3)CF_2O]_p \cdot - CF(CF_3) -]_2$

式中

p'は、製品の粘度で上記の範囲内であるような整数である。

この製品は、米国特許第3,214,478号に記載のようにペルフルオロプロピレンオキシドのイオンテロマー化と続いて光化学的ダイマー化で作ることができる。

【0030】

(4) $B - O - [CF(CF_3)CF_2O]_q \cdot (C_2F_4O)_r \cdot (CFX)_s \cdot - B'$

式中

Xは、-Fまたは-CF₃であり、

BとB'は、互いに同一または異なり、-CF₃、-C₂F₅または-C₃F₇から選択され、

q'、r' と s' は、製品の粘度が上記の範囲であるような整数で、また0でもよい。

この製品は、米国特許第3,665,041号に記載のようにC₃F₆とC₂F₄の混合物を光酸化し、続いて弗素で処理して得ることができる。

10

20

30

40

50

【0031】

(5) $B - O - (C_2F_4O)_{t'} - (CF_2O)_{u'} - B'$

式中

BとB'は、同一または異なって、-CF₃、-C₂F₅または-C₃F₇から選択され、t' と u' は、t' / u' 比が0.1~5の間で、製品の粘度が上記の範囲であるような整数である。この製品は、米国特許第3,715,378号に記載のようにC₂F₄の光酸化と次いで米国特許第3,665,641号に記載のように弗素での処理で得られる。

【0032】

(6) $B - O - (CF_2CF_2CF_2O)_{v'} - B'$

10

式中

BとB'は、互いに同一または異なって、-CF₃、-C₂F₅または-C₃F₇から選択され、

v'は、製品の粘度が上記の範囲であるような整数である。

この製品は、ヨーロッパ特許第148,482号に報告のように得られる。

【0033】

(7) $D - O - (CF_2CF_2O)_{z'} - D'$

式中

DとD'は、互いに同一または異なり、-C₂F₅または-C₃F₇から選択され、

20

z'は、製品の粘度が上記の範囲であるような整数である。

この製品は、米国特許第4,523,039号に報告のように得ることができる。

【0034】

(8) $R',',f - [C(CF_3)_2 - O - C(R',',f)_2 C(R',',f)_2 - O]_w - R',',f$

式中

R',',fはペルフルオロアルキル基であり、

R',',fは、Fまたはペルフルオロアルキルであり、

wは、8より高いか等しい数である。

この製品は、WO87/00,538号に報告のように得ることができる。

【0035】

30

好ましいペルフルオロポリエーテル油は、クラス(1)、(2)、(4)、(5)と(6)のものである。上記のクラス(1)~(8)のペルフルオロポリエーテルは、ペルフルオロアルキル末端基を有し、非常に低い蒸気圧の液体で、20°Cで一般に50~100,000cSt、好ましくは100~2,000cStの間の粘度を有する。

この発明の配合物は、例えば防錆剤や抗酸化剤添加物のような、ペルフルオロポリエーテル潤滑剤の配合物に普通に使用される他の添加剤を含んでもよい。

【0036】

この発明の他の目的は、式(I V)または(V)のペルクロロホスファゼンと、式A R',_fCF₂CH₂OHのフッ素化アルコールまたは任意に式HOCH₂R_fCH₂OH(A、R_fとR'は上記と同一意味)のアルコールとの混合物で、塩基の存在下で反応されることによるこの発明のホスファゼン類を製造する方法に関する。

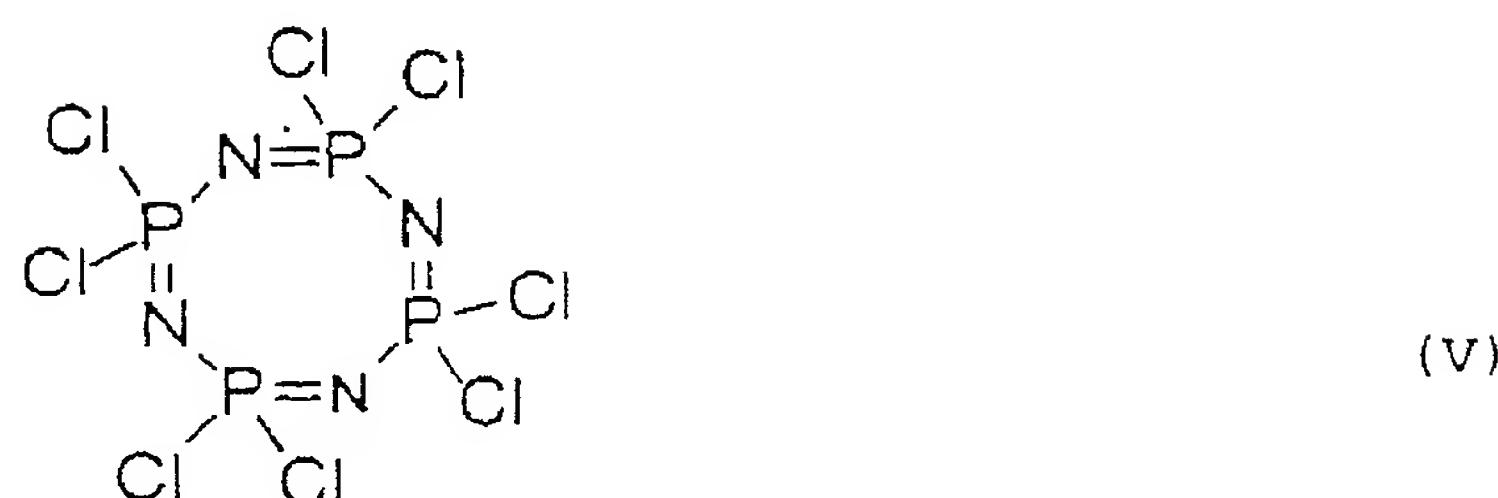
40

【0037】

【化14】



10



20

【0038】

より詳しくは、この発明のホスファゼン類の製造は、次の工程からなる。

(A) 式 $AR'_fCF_2CH_2OH$ のフッ化アルコールまたはこれと式 $HOC_2R_fCH_2OH$ のアルコールとの混合物と、式 (IV) または (V) のペルクロロホスファゼンをアルコール／ホスファゼンの 1 : 1 の等量比での縮合反応。

30

【0039】

この反応は、20°C～100°C、好ましくは40°C～80°Cの範囲の温度で、塩基と相転移剤の存在下、有機溶媒中で1工程で行われる。有機溶媒は、従来技術の公知のフッ素化またはヒドロフッ素化溶媒で、20°C～150°C、好ましくは40°C～100°Cの沸点を有するものから選択され、溶媒／アルコールの重量比が0.5～10、好ましくは2～5の範囲で維持される。塩基としては、NaOHまたはNaOHの水性液で、20～60w/w%、好ましくは30～50w/w%の濃度で、フッ化アルコールの2倍～10倍の過剰のKOHまたはNaOHである量で用いられる。相転移剤としては、当該分野で知られたホスホニウム塩または4級アンモニウム塩が好ましく、例えばテトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラメチルアンモニウムクロリドが挙げられ、フッ化アルコールの1～10%の間のモル濃度で用いられる。温度に従属して、反応時間は一般に8～24時間である。反応終了時に、相を分離させ、重い有機相を回収する。

40

【0040】

(B) 工程Aで得た重い有機相を繰り返し水洗し、相転移剤と反応中生じた無機塩を除去する。

次いで得た生成物を公知法、例えば蒸発で分離する。ホスファゼン類は、90%以上の収率で分離される。

工程A) で、モノ官能性 $AR'_fCH_2CH_2OH$ と二官能性 $HOC_2R_fCH_2OH$ のフッ化アルコールの両者が用いられるとき、ペルクロロホスファゼンに、次の順序で多段で、別々に添加するのが好ましい。最初に、モノ官能性アルコールを、ホスファゼンク

50

ロリド原子の50%を変換するのに添加し、次いで、二官能性アルコールをホスファゼン環の平均で1より多くないクロル原子に反応させ、最後に、残存するクロル原子を、モノ官能性アルコールを更に添加して、完全に反応させる。

この発明を次の実施例で説明するが、これは単なる例証で限定目的ではない。

【0041】

実施例

化合物の製造

実施例1

式(IIA)の化合物〔A=C₁C₂F₂-C₃F(C₄F₃)-O-とC₅F₃-C₆F₂C₇-C₈F₂-O-60/40のモル比、R'_f=(C₃F(C₄F₃)-C₂F₂-O-)_m(mはA R'_fC₂F₂CH₂O-が593に等しい数平均分子量を有するような1~4)〕

10

【0042】

上記式のAR'_fC₂F₂CH₂OH(分子量594)の150g(0.252当量)、Et₄N⁺OH⁻の40重量%の水性液の4.9g、溶媒としてペルフルオロブチルテトラヒドロフランとペルフルオロプロピルテトラヒドロフランの混合物の380g、30重量%KOH水溶液の235gを、機械攪拌器、温度計と還流冷却器を備えた1リットルのガラス製反応器に導入する。反応混合物を60℃に加熱し、攪拌下に約15時間保つ。冷後、相を分離させ重い有機相を分離し、2重量%のHCl水性液の150gで2度洗浄する。有機相の分離後、溶媒を蒸留し、10⁻²mbarの残圧で約5時間生成物をストリップする。144gの生成物が得られ、93%に等しい収率。IRとNMR(³¹P、¹H、¹³Cと¹⁹F)分析で上記の生成物の構造を確認する。

20

【0043】

実施例2

一般式IIA誘導体〔A=HC₂F₂-C₃F(C₄F₃)-O-とC₅F₃-C₆F₂-C₇-Oの60/40混合物、R'_f=(C₃F(C₄F₃)-C₂F₂-O)_m(mはAR'_fCH₂CH₂Oが557に等しい数平均分子量を有するような1~4)の製造

上記式のAR'_fC₂F₂CH₂OH(分子量558)の150g(0.269当量)、Et₄N⁺OH⁻の40重量%の水性液の5.2g、溶媒としてペルフルオロブチルテトラヒドロフランとペルフルオロプロピルテトラヒドロフランの混合物の380g、30重量%KOH水性液の250gを、機械攪拌器、温度計と還流冷却器を備えた1リットルガラス製反応器に導入する。

30

【0044】

反応混合物を60℃に加熱し、約15時間攪拌する。冷後、相を分離させ、重い有機相を分離し、150gの水で洗浄する。再び有機相を分離し、2重量%のHCl水性液の150gで、2回洗浄する。溶媒を蒸留し、生成物を150℃、10⁻²mbarの残圧で約4時間ストリップする。142gの生成物を90.7%の収率で得る。IRとNMR(¹P、¹H、¹³Cと¹⁹F)分析で生成物の構造を確認する。

【0045】

実施例3

一般式(IIA)誘導体〔A=-OCF₃、CF₃CF₂O-、CF₃CF₂CF₂O-、R'_f=-(C₃F(C₄F₃)CF₂O-(CF₂XO)_p(XはFまたはCF₃、oとpは、p/o比が0.01~0.5の範囲で、AR'_fCF₂CH₂Oが729の数平均分子量を有するような数である)〕

40

上記式のAR'_fCF₂CH₂OH(分子量730)の150g(0.205重量)、Et₄N⁺OH⁻の40重量%の水性液の4g、溶媒としてペルフルオロブチルテトラヒドロフランとペルフルオロプロピルテトラヒドロフランの混合物の380g、ヘキサクロロシクロトリホスファゼンの11.9g(0.034モル)、30重量%のKOH水性液の200gを30重量%KOH水性液の250gを、機械攪拌器、温度計と還流冷却器を備えた1リットルガラス製反応器に導入する。

【0046】

50

反応混合物を60℃に加熱し、約15時間攪拌する。冷後、相を分離させ、重い有機相を分離し、150gの水で洗浄する。再び有機相を分離し、2重量%のHCl水性液の150gで、2回洗浄する。溶媒を蒸留し、生成物を150℃、10⁻²mba rの残圧で約4時間ストリップする。146gの生成物を95%の収率で得る。IRとNMR(³¹P、¹H、¹³Cと¹⁹F)分析で生成物の構造を確認する。

【0047】

実施例4

式(I-IIIA)誘導体[A=C1CF₂-CF(CF₃)-O-とCF₃-CFCl-CF₂-O-の60/40混合物、R'_f=-(CF(CF₃)-CF₂-O-)_m(mはAはAR'_fCF₂CH₂O-が593の数平均分子量を有するような1~4)と、-OCH₂R'_fCH₂O-(R'_fは明細書の(c)で定義の繰り返し単位で、数平均分子量487を有する)]

上記式のAR'_fCF₂CH₂OH(分子量594)の127.8g(0.215モル)、HOCH₂R'_fCH₂OH(分子量489)の10.27g(0.021モル)、Et₄N⁺OH⁻の40重量%水性液の4g、溶媒としてペルフルオロブチルテトラヒドロフランの混合物の380g、30重量%KOH水性液の200gを、機械攪拌器、温度計と還流冷却器を備えた1リットルガラス製反応器に導入する。

【0048】

反応混合物を60℃に加熱し、約15時間攪拌する。冷後、相を分離させ、重い有機相を分離し、150gの水で洗浄する。再び有機相を分離し、2重量%のHCl水性液の150gで、2回洗浄する。溶媒を蒸留し、生成物を150℃、10⁻²mba rの残圧で約4時間ストリップする。134gの生成物を96%の収率で得る。IRとNMR(³¹P、¹H、¹³Cと¹⁹F)分析で生成物の構造を確認する。

【0049】

実施例5

式(I-IIIA)誘導体[A=C1CF₂-CF(CF₃)-O-とCF₃-CFCl-CF₂-O-の60/40混合物、R'_f=(CF(CF₃)-CF₂-O)_m(mはAR'_fCF₂CH₂Oが593の数平均分子量を有するような1~4と-OCH₂R'_fCH₂O-(R'_fは本明細書で(a)で定義した繰り返し単位)が1437の平均分子量を有する)]

上記式のAR'_fCF₂CH₂OH(分子量594)の127.8g(0.215モル)、HOCH₂R'_fCH₂OH(分子量1439)の30.9g(0.021モル)、Et₄N⁺OH⁻の40重量%の水性液4g、溶媒としてペルフルオロブチルテトラヒドロフランとペルフルオロプロピルテトラヒドロフランの混合物の380g、30重量%KOH水性液の200gを、機械攪拌器、温度計と還流冷却器を備えた1リットルガラス製反応器に導入する。

【0050】

反応混合物を60℃に加熱し、約15時間攪拌する。冷後、相を分離させ、重い有機相を分離し、150gの水で洗浄する。再び有機相を分離し、2重量%のHCl水性液の150gで、2回洗浄する。溶媒を蒸留し、生成物を150℃、10⁻²mba rの残圧で約4時間ストリップする。158gの生成物を96%の収率で得る。IRとNMR(³¹P、¹H、¹³Cと¹⁹F)分析で生成物の構造を確認する。

【0051】

応用テスト

実施例1~5のホスファゼンをペルフルオロポリエーテル潤滑油に添加した。得られた組成物は、耐摩耗性に関して、非添加ペルフルオロポリエーテル油、米国特許第5,124,058号による同じく添加油とのそれぞれと評価した。

直径12.7mm、25EP(Extra Polish)度(予めn-ヘキサンに15分浸漬して洗浄し、次いでガルデン(登録商標)HT55(15')キャビティ中で乾燥)の3つのAISI N. E-52100スチール球体を、接触3点を有するように適当

なキャビティを有する容量に入れ、次いでテストすべき潤滑剤で覆う。回転する電気エンジンに結合した同じ種類の第4の球体を、40±0.2kgf(392N)の負荷で上記の3つの球体に設置する。全体をアセンブリーし、閉鎖し、75°C±2°Cに加熱した。この温度に達したとき、関連の3つの球体上に設置した第4の球体を1200±60rpmで60±1分間回転させる。テストの終了時に、容量を開け、潤滑剤を除去し、含まれた3つの球体の摩耗を0.01mm精度の光学顕微鏡で評価する。各球体をキャビティから除去せず、回転方向の摩耗直径と第1の直径に垂直な摩耗直径を測定し、4つのリーディングの算術平均として、mmで表わされる摩耗値を得る。

テストには、構造 C_3F_3O (C_3F_6O)_n (CF_2O)_m CF_3 ($n/m = 20$) (ホムブリン(登録商標)Yとして市販)を有し、異なる粘度を有するペルフルオロポリエーテル潤滑剤を用いた。

10

【0052】

実施例6

ホムブリン YR1800 (20°Cで測定した動粘度が1850cSt) の95重量%と、構造 (IIA) の化合物(実施例3)の5重量%からなる混合物を、この発明で記載の条件に従いASTM D4172テストに付した。6つのリーディングの平均として得た摩耗値は0.59mm。

【0053】

実施例7

非添加のホムブリン YR1800をこの発明に記載の条件下に従いASTM D4172テストに付す。6つのリーディングの平均として得た摩耗値は1.5mm。

20

【0054】

実施例8

ホムブリン YR (20°Cで測定の動粘度が1200cSt) の99重量%と構造 (IIA) 化合物(実施例5)の1重量%からなる混合物を、この発明に記載の条件下によつてASTM D4172テストに付した。6つのリーディングの平均として得た摩耗値は0.57mm

【0055】

実施例9

ホムブリン YR (20°Cで測定の動粘度が1200cSt) を、この発明に記載の条件下によりASTM D4172テストに付した。6つのリーディングの平均として得た摩耗値は、1.3mm。

30

【0056】

実施例10

ホムブリン Y45 (20°Cで測定の動粘度が450cSt) の97重量%と構造 (IIA) 化合物(実施例5)の3重量%からなる混合物を、この発明に記載の条件下によるASTM D4172テストに付した。6つのリーディングの平均として得た摩耗値は、0.40mmである。

【0057】

実施例11

ホムブリン Y45 (20°Cで測定の動粘度が450cSt) をこの発明に記載の条件下によるASTM D4172テストに付した。6つのリーディングの平均として得た摩耗値は、1.0mmである。

40

【0058】

実施例12

ホムブリン Y25 (20°Cの動粘度、450cSt) の99.5重量%と構造 (IIIA) 化合物(実施例5)の0.5重量%からなる混合物を、この発明に記載の条件下でのASTM D4172テストに付した。6つのリーディングの平均として得た摩耗値は、0.38mmである。

【0059】

50

実施例 1 3

ホムブリン Y 2 5 (20℃の動粘度、250 cSt) の 99.5 重量% と構造 (I I A) 化合物 (実施例 1) の 0.5 重量% からなる混合物を、この発明に記載の条件下での A S T M D 4 1 7 2 テストに付した。6つのリーディングの平均として得た摩耗値は 0.46 mm である。

【0060】

実施例 1 4

ホムブリン Y 2 5 (20℃の動粘度、250 cSt) の 99.5 重量% と構造 (I I A) 化合物 (実施例 2) の 0.5 重量% からなる混合物を、この発明に記載の条件下での A S T M D 4 1 7 2 テストに付した。6つのリーディングの平均として得た摩耗値は、0.47 mm である。 10

【0061】

実施例 1 5

ホムブリン Y 2 5 (20℃の動粘度、250 cSt) をこの発明に記載の条件下での A S T M D 4 1 7 2 テストに付した。6つのリーディングの平均として得た摩耗値は、0.83 mm である。

【0062】

実施例 1 6

ホムブリン Y 2 5 (20℃の動粘度、250 cSt) の 99.5 重量% と構造 (I I I A) 化合物 (実施例 4) の 0.5 重量% をこの発明に記載の条件下により A S T M D 4 1 7 2 テストに付した。6つのリーディングの平均として摩耗値は 0.40 mm である。 20

【0063】

実施例 1 7 (比較)

実施例 6 を繰り返した。但し、次の構造

$\text{CF}_3\text{O} - (\text{CF}_2\text{O})_n (\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_s (\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_p - \text{T}$
(式中 $\text{T} = \text{CF}_2 - (\text{OH})_2\text{CF}_3$ 75%、 $\text{CF}_2 = -\text{COOH}$ 25%、 $s/p = 1.0$ 、 $s/m = 2.0$ 、 $p/n = 2$)

を有する米国特許第 5,124,058 号の実施例 1 に記載の添加剤 5% を用い、このものは表 1 で DA 305 として示した。

6つのリーディングの平均として得た摩耗値は 0.76 mm である。 30

【0064】

実施例 1 8 (比較)

実施例 8 を繰り返した。但し、実施例 1 7 (比較) に記載の添加剤の 1% を用いる。6つのリーディングの平均として得た摩耗値は 0.75 mm である。

【0065】

実施例 1 9 (比較)

実施例 1 0 を繰り返した。但し、実施例 1 7 (比較) に記載の添加剤の 3% を用いる。6つのリーディングの平均として得た摩耗値は、0.56 mm である。

【0066】

実施例 2 0 (比較)

実施例 1 2 を繰り返した。但し、実施例 1 7 (比較) に記載の添加剤の 1% を用いた。6つのリーディングの平均として得た摩耗値は、0.80 mm である。 40

【0067】

【表 1】

	潤滑剤粘度 c St (20°C)	添加剤の タイプ	添加剤 重量%	摩耗 mm
6	1850	IIA(実施例 3)	5	0.59
7	1850	—	—	1.50
8	1200	IIIA (実施例 5)	1	0.57
9	1200	—	—	1.30
10	450	IIIA (実施例 5)	3	0.40
11	450	—	—	1.00
12	250	IIIA (実施例 5)	0.5	0.38
13	250	IIA(実施例 1)	0.5	0.46
14	250	IIA(実施例 2)	0.5	0.47
15	250	—	—	0.83
16	250	IIIA(実施例 4)	0.5	0.40
17(比較例)	1850	DA 305	5	0.76
18(比較例)	1200	DA 305	1	0.75
19(比較例)	450	DA 305	3	0.56
20(比較例)	250	DA 305	1	0.80

フロントページの続き

(51) Int.C1. ⁷	F I	テーマコード (参考)
// C O 7 B 61/00	C O 7 B 61/00	3 0 0
C 1 O N 20:02	C 1 O N 20:02	
C 1 O N 20:04	C 1 O N 20:04	
C 1 O N 30:06	C 1 O N 30:06	
C 1 O N 50:10	C 1 O N 50:10	

(72)発明者 パトリツィア マッコーネ
イタリア、20100 ミラノ、ヴィア デルタ 3

(72)発明者 クラウディオ トネッリ
イタリア、ミラノ、20099 セスト エス. ジョヴァンニ、ヴィア フアルク 57

F ターム(参考) 4H039 CA61 CD20 CD30
4H050 AA01 AA02 AA03 AB60 AD16 BA65 BA92 BB12 BB49 BC10
BC31 BC35 BE10 WA15 WA23
4H104 BH14C CD04A EA02Z LA03 QA18

【要約の続き】

$\omega = 0$ または 1 、 $\varepsilon = 4$ または 6 、 $\gamma = 0$ または 1 、 α と β は $0 \sim 8$ の整数、 $\delta = 0$ または 1 ； A は $-O C F_2 X$ 、
 $-O C_2 F_4 X$ 、 $-O C_3 F_6 X$ ($X = F$, $C 1$, H) の末端基、 R_f と R'_f は、 $280 \sim 5,000$ の範囲の数
平均分子量を有し、かつ $(C_3 F_6 O)$ ； $(C F Y O)$ (式中 Y は F または $C F_3$)； $(C_2 F_4 O)$ ； $(C F_2 (C F_2)_x C F_2 O)$ (式中 X' は 1 または 2 に等しい整数)； $(C R_4 R_5 C F_2 C F_2 O)$ (式中 R_4 と R_5
は、 H または $C 1$) (これら式中、ペルフルオロメチレン単位の 1 つの弗素原子は、任意に、 H 、 $C 1$ または (ペル
) フルオロアルキルで置換できる)、から選択された鎖に統計的に分布された 1 以上の繰返し単位からなる (ペル)
フルオロポリオキシアルキレン鎖である。) の環状ホスファゼン化合物。

【選択図】 なし